

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-008754

(43)Date of publication of application : 13.01.1995

(51)Int.Cl. B01D 53/94
B01D 53/86

(21)Application number : 05-140585

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 11.06.1993

(72)Inventor : MAEDA KOJI
KASAHARA SENJI
SEKIZAWA KAZUHIKO

(54) EXHAUST GAS PURIFICATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently purify an oxygen-rich exhaust gas without the use of a reducing agent by removing nitrogen oxide from the oxygen-rich exhaust gas which contains hydrocarbons and nitrogen oxide, using a catalyst of a mixture of large pore-dia. zeolite and small pore-dia. zeolite which are ion-exchanged by a transition metal.

CONSTITUTION: Nitrogen oxide is removed from an oxygen-rich exhaust gas which contains hydrocarbons and nitrogen oxide, using a catalyst of a mixture of large pore-dia. zeolite and small pore-dia. zeolite which are ion-exchanged by a transition metal. Consequently, it is possible to efficiently purify an oxygen-rich exhaust gas discharged from an internal combustion engine, especially an automotive exhaust gas, without the use of a reducing agent such as ammonia.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3511638

[Date of registration] 16.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-8754

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/94 53/86	Z A B		B 0 1 D 53/ 36	1 0 2 C Z A B

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-140585

(22) 出願日 平成5年(1993)6月11日

(71) 出願人 000003300
東ソー株式会社
山口県新南陽市開成町4560番地
(72) 発明者 前田 貢司
山口県新南陽市上迫町15番1号
(72) 発明者 笠原 泉司
山口県新南陽市富田2丁目8番31号
(72) 発明者 関沢 和彦
山口県新南陽市河内町1番7-7号

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化方法

(57) 【要約】

【目的】還元剤を使用することなく、内燃機関から排出される酸素過剰排ガスを効率よく浄化する方法を提供する。

【構成】遷移金属でイオン交換した大孔径ゼオライト及び小孔径ゼオライトとを混合した触媒を用いて、酸素過剰の排ガスから窒素酸化物を除去する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 遷移金属でイオン交換した大孔径ゼオライト及び小孔径ゼオライトとを混合した触媒を用いて、炭化水素及び窒素酸化物を含有する酸素過剰の排ガスから窒素酸化物を除去する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車等の内燃機関から排出される排ガス中の窒素酸化物、及び炭化水素を除去する排ガス浄化触媒に関し、特に酸素過剰の燃焼排ガスを浄化する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 内燃機関から排出される排ガス中の有害物質である窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素は、例えば、Pt、Rh、Pd等を担体上に担持させた三元触媒により除去されている。しかしながら、ディーゼルエンジン排ガスは酸素過剰雰囲気であるため有効な触媒がなく、触媒による排ガス浄化は行われていない。

【0003】 また、近年のガソリンエンジンにおいては、低燃費化や排出炭酸ガスの低減の目的で希薄燃焼させることが必要となってきた。しかしながら、このリーンバーンガソリンエンジンの排ガスは、酸素過剰雰囲気であるため、上記のような従来の三元触媒は使用できず、有害成分を除去する方法は実用化されていない。

【0004】 このような酸素過剰の排ガス中の窒素酸化物を除去する方法としては、アンモニア等の還元剤を添加し、触媒を用いて窒素に還元する方法、窒素酸化物をアルカリに吸収させて除去する方法が知られているが、これらの方法は移動発生源である自動車の排ガス浄化に用いるには有効な方法ではなく、適用が固定発生源に限定されている。

【0005】 このような現状に対してリーンバーンエンジンやディーゼルエンジンの排気系に用いる排ガス浄化用触媒としては、Cuなどの遷移金属をゼオライトにイオン交換した遷移金属/ゼオライト触媒が提案されており（特開昭 63-100919号公報等）、中でもZSM-5等のSiO₂/Al₂O₃モル比の高いゼオライトにCuをイオン交換した触媒が最も優れた酸素過剰雰囲気下での窒素酸化物浄化能、すなわち炭化水素による選択的な窒素酸化物還元能を示すことが知られている。しかしながら、これらのSiO₂/Al₂O₃モル比の高いゼオライトでは、その細孔径が小さく、排ガス中に含まれる分子径の大きい炭化水素が細孔内に侵入できない為に、窒素酸化物還元能が低いと考えられる。一方、大孔径のゼオライトでは、十分な性能が得られない。

【0006】 そこで、この問題を解決する為に、特開平 2-139040号公報では遷移金属で交換されたゼオライトのうち大きなスーパーケージ径をもつゼオライトを排ガス流れ方向の上流側に配置し、スーパーケージ径

の小さなゼオライトを下流側に配置させた触媒が提案されている。しかしながら、この触媒では、若干の活性は向上するものの十分な性能は得られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、以上のような従来技術の問題点を解消するためになされたものであり、アンモニア等の還元剤を使用することなく、内燃機関から排出される酸素過剰排ガス、特に上記した自動車等の排ガスを効率よく浄化することに適した排ガス浄化触媒を提供するところにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、2種類のゼオライト系触媒を混合した触媒を用いることにより、存在する炭化水素の種類によらず、高い窒素酸化物浄化率を達成できることを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は遷移金属でイオン交換した大孔径ゼオライト及び小孔径ゼオライトとを混合した触媒を用いて、炭化水素及び窒素酸化物を含有する酸素過剰の排ガスから窒素酸化物を除去する方法を提供するものである。

【0009】 本発明で用いる触媒が排ガス浄化に対して高活性を示す理由は不明であるが、大孔径ゼオライトと小孔径ゼオライトを混合することにより、排ガス中に含まれる分子径の大きい炭化水素が大孔径ゼオライトの細孔内で部分酸化、クラッキングし、その結果、分子径の小くなった炭化水素が近接した小孔径ゼオライトの細孔内で窒素酸化物を還元できるためと考えられる。一方、上流側に大孔径ゼオライト、下流側に小孔径ゼオライトを配置すると、上流側で炭化水素が過剰酸素により水及び二酸化炭素に完全酸化され、下流側に配置した小孔径ゼオライトで窒素酸化物還元が進まないため、本発明の効果は得られていない。

【0010】 以下、本発明をより詳細に説明する。

【0011】 本発明に用いられるゼオライトとは結晶性アルミノシリケート、あるいはAl、SiをFe、Ga、P等で置き換えた骨格置換型ゼオライト、あるいはSAPO、AlPO等のリン酸アルミノモレキュラーシーブである。

【0012】 本発明に用いられる大孔径ゼオライトとは7オングストローム以上の細孔を有するものであり、ゼオライトβ、Y、L及びMazzeite等が挙げられる。又、これらのゼオライトを脱アルミニウムしたものであっても良い。好ましくはY、ゼオライトβである。又、小孔径ゼオライトとは7オングストローム未満の細孔を有するものであり、フェリエライト、ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-35、ZSM-57等が挙げられる。好ましくはZSM-5である。

【0013】 これらのゼオライトは、合成品あるいはその焼品等が用いられるが、ゼオライト中のNa等のイ

オンをアンモニウム塩あるいは鉍酸等で処理し、H型あるいはアンモニウム型として用いることもできる。

【0014】本発明で用いられる大孔径ゼオライト及び小孔径ゼオライトは遷移金属をイオン交換することが必須である。遷移金属としては通常排ガス浄化に使用される金属であれば良く、例えばCu、Ag、Au等のIb族、Fe、Co、Ru、Rh、Pt等のVIII族、Cr、Mo等のVIa族、Sc、Y、La等のIIa族、あるいは、Mn等のVIIa族が用いられる。好ましくはCu、あるいは希土類金属である。

【0015】遷移金属の触媒への導入量は、ゼオライトのAlに対して原子比で0.02~3であればよい。

【0016】遷移金属をイオン交換する方法は特に限定されないが、通常のイオン交換で行うことができる。用いる遷移金属源は、遷移金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等の塩が好適に用いられる。又、遷移金属のアンミン錯塩等も好適に用い得る。

【0017】イオン交換の際の遷移金属の添加量、濃度、交換温度、時間等は特に限定されず、一般的に行われている方法で良い。遷移金属の添加量は、ゼオライト中のAlに対し、原子比で0.2~2倍であることが好ましい。又、イオン交換のスラリー濃度は、通常行われる5~50%が好ましい。また、イオン交換温度、時間は、室温~100℃の温度、5分~3日の時間であることが好ましい。また、必要に応じて、イオン交換操作を繰り返して行うこともできる。

【0018】本発明で用いられる触媒は、大孔径ゼオライトと小孔径ゼオライトとを混合することが必須であり、各々のゼオライトを粉末状で混合、或いは、スラリー状態で均一に混合後、固液分離し、乾燥する等の方法で調製することができる。又、各々のゼオライトをそれぞれ、ペレット状に成形した後に混合しても良い。好ましくは、粉末状、或いは、スラリー状で混合することが望ましい。

【0019】大孔径ゼオライトと小孔径ゼオライトの混合は、それぞれ遷移金属をイオン交換した後に行われる。また、原料ゼオライトを混合した後に遷移金属をイオン交換することもできる。

【0020】本発明で用いられる排ガス浄化用触媒は、粘土鉱物等のバインダーと混合し成形して使用することもできる。また、予め原料ゼオライトを成形し、その成形体を用いて活性金属を導入させることもできる。ゼオライトを成形する際に用いられるバインダーとしては、カオリン、アタパルガイト、モンモリロナイト、ベントナイト、アロフェン、セピオライト等の粘土鉱物である。あるいは、バインダーを用いずに成形体を直接合成したバインダレスゼオライト成形体であっても良い。また、コーゼライト製あるいは金属製のハニカム状基材に本発明で用いられる排ガス浄化用触媒をウォッシュコートして用いることも出来る。

【0021】この様にして調製された排ガス浄化触媒は、窒素酸化物及び炭化水素を含む酸素過剰の排ガスと接触させ窒素酸化物除去を行う。本発明で用いられる排ガスは、窒素酸化物及び炭化水素を含む酸素過剰であることが必須であるが、一酸化炭素、水素、アンモニア等が含まれている場合にも有効である。炭化水素種としては特に制限されないが、C₆以上の炭化水素が含有されている場合に特に有効である。

【0022】又、対象となる排ガスは必要に応じてガソリン、軽油等の燃料油を添加したものであっても良い。

【0023】排ガス中の各成分の濃度としては特に限定はされないが、NO=0.02~1mol%、炭化水素：THC=0.02~3mol%、O₂=2~15mol%、CO₂=0~15mol%、H₂O=0~15mol%が好ましい。特に好ましくは炭化水素：THC=0.1~1mol%である。ここで、THCとはメタンに換算した時の濃度である。

【0024】酸素過剰の排ガスとは、排ガス中に含まれる一酸化炭素、炭化水素、水素を完全に酸化するのに必要な酸素量よりも過剰な酸素が含まれていることを示す。例えば、自動車等の内燃機関から排出される排ガスの場合には、空燃比が大きい燃焼状態（リーン領域）から排出される排ガスを挙げることができる。

【0025】窒素酸化物を除去する際の空間速度、温度等は特に限定されないが、空間速度100~50000hr⁻¹、温度200~800℃であればよい。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0027】製造例1

SiO₂/Al₂O₃モル比が40のアンモニウム交換ZSM-5；50gを、その中に含まれるAl₂O₃モル数に対して2倍となるように秤量された濃度0.1mol/リットルの酢酸銅（II）水和物の水溶液に投入し、直ちに2.5%アンモニア水を加えて水溶液のpHを10.5とし室温で16時間攪拌した。固液分離後、充分水洗し、銅イオン交換を行った。このイオン交換操作を2回行った後、110℃で10時間乾燥した。このようにして得られた銅イオン交換ゼオライトを触媒Aとした。この触媒の銅含有量を化学分析で調べたところ、ゼオライトのAlに対し、Cu/Al原子比で表して0.53含まれていた。

【0028】製造例2

SiO₂/Al₂O₃モル比が6のプロトン交換Y型ゼオライト；50gを、その中に含まれるAl₂O₃モル数に対して1倍となるように秤量された濃度0.1mol/リットルの酢酸銅（II）水和物の水溶液に投入し、30℃で20時間攪拌を行った。固液分離後、充分水洗し、銅イオン交換を行った。このイオン交換操作を5回

行った後、110℃で10時間乾燥した。このようにして得られた銅イオン交換ゼオライトを触媒Bとした。この触媒の銅含有量を化学分析で調べたところ、ゼオライトのAlに対し、Cu/Al原子比で0.31含まれていた。

【0029】製造例3

SiO₂/Al₂O₃モル比が35のプロトン交換β型ゼオライト; 50gを、その中に含まれているAl₂O₃モル数に対して4倍となるように秤量された濃度0.1mol/リットルの酢酸銅(II)水和物の水溶液に投入し、40℃で20時間攪拌を行った。固液分離後、充分水洗し、銅イオン交換を行った。このイオン交換操作を2回行った後、110℃で10時間乾燥した。このようにして得られた銅イオン交換ゼオライトを触媒Cとした。この触媒の銅含有量を化学分析で調べたところ、ゼオライトのAlに対し、Cu/Al原子比で0.72含まれていた。

【0030】製造例4

SiO₂/Al₂O₃モル比が6のプロトン交換Y型ゼオライト; 50gを、その中に含まれるAl₂O₃モル数に対して1倍となるように秤量された濃度1.0mol/リットルの塩化ランタン(III)の水溶液に投入し、80℃で20時間攪拌を行った。固液分離後、充分水洗し、イオン交換を行った。このイオン交換操作を1回行った後、110℃で10時間乾燥した。このようにして得られたランタン交換ゼオライトを触媒Dとした。この触媒のランタン含有量を化学分析で調べたところ、ゼオライトのAlに対し、La/Al原子比で0.06含まれていた。

【0031】実施例1

製造例1で得られた触媒A; 2.0g及び製造例2で得られた触媒B; 1.5gをめのう乳鉢で均一に混合した。プレス成形後、破碎して12~20メッシュに整粒し、触媒1とした。

【0032】実施例2

製造例1で得られた触媒A及び製造例2で得られた触媒Bをそれぞれプレス成形して12~20メッシュに整粒した後、各1ccを混合し、触媒2を調製した。

【0033】実施例3 (触媒の活性評価1)

実施例1~2で調製した触媒1~2を、それぞれ2cc常圧固定床反応管に充填し、ディーゼルエンジンの排ガスを模擬したガスにイソオクタンをTHC=1700ppm添加したガス(表1)を空間速度30000/hrで流した。550℃、30分の前処理後、各温度でのNO浄化率を測定した。得られた結果を表2に示す。NO浄化率とは次式で示される。

$$\text{【0034】NO浄化率(\%)} = (\text{NO}_{\text{in}} - \text{NO}_{\text{out}}) / \text{NO}_{\text{in}} \times 100$$

NO_{in}: 固定床反応管入口NO濃度

NO_{out}: 固定床反応管出口NO濃度

【0035】

【表1】

反応ガス組成

C ₂ H ₄	150ppm
C ₈ H ₁₈	213ppm
NO	600ppm
CO ₂	7%
H ₂ O	7%
O ₂	10%
N ₂	バランス

【0036】

【表2】

(活性評価1)

	各温度でのNO浄化率(%)		
	300℃	400℃	500℃
触媒1	34	36	36
触媒2	30	33	33

【0037】比較例1

製造例1で得られた触媒Aをプレス成形後、破碎して12~20メッシュに整粒し比較触媒1を調製した。

【0038】比較例2

製造例2で得られた触媒Bを比較例1と同様に調製し、比較触媒2とした。

【0039】比較例3

製造例1で得られた触媒A及び製造例2で得られたBをそれぞれプレス成形後、破碎して12~20メッシュに整粒した。触媒B; 1ccを排ガス流れ方向に対して上流側に、触媒A; 1ccを下流側に配置し比較触媒3とした。

【0040】比較例4 (比較触媒の活性評価1)

比較例1~3で調製した触媒1~3を用い、実施例3と同様にNO浄化率を測定した。得られた結果を表3に示す。

【0041】

【表3】

(比較活性評価1)

	各温度でのNO浄化率(%)		
	300℃	400℃	500℃
比較触媒1	10	15	15
比較触媒2	16	28	24
比較触媒3	16	21	20

【0042】実施例4

製造例1で得られた触媒A; 5.0g及び製造例3で得られた触媒C; 4.2gを用いて実施例1と同様に調製し触媒3とした。

【0043】実施例5 (触媒の活性評価1)

実施例4で調製した触媒3を用い、実施例3と同様にNO浄化率を測定した。得られた結果を表4に示す。

【0044】

【表 4】

(活性評価1)

	各温度でのNO浄化率 (%)		
	300℃	400℃	500℃
触媒3	40	42	41

【0045】比較例 5

製造例 3 で得られた触媒 C を比較例 1 と同様に調製し、比較触媒 4 とした。

【0046】比較例 6

製造例 1 で得られた触媒 A 及び製造例 3 で得られた触媒 C をそれぞれプレス成形後、破砕して 12~20 メッシュに整粒した。触媒 C ; 1 cc を排ガス流れ方向に対して上流側に、触媒 A ; 1 cc を下流側に配置し比較触媒 5 とした。

【0047】比較例 7 (比較触媒の活性評価 1)

比較例 5~6 で調製した触媒 4~5 を用い、実施例 3 と同様に NO 浄化率を測定した。得られた結果を表 5 に示す。

【0048】

【表 5】

(比較活性評価 1)

	各温度でのNO浄化率 (%)		
	300℃	400℃	500℃
比較触媒4	34	38	33
比較触媒5	26	29	26

【0049】実施例 6

製造例 1 で得られた触媒 A ; 4.0 g 及び製造例 4 で得られた触媒 D ; 3.1 g を用いて実施例 1 と同様に調製し触媒 4 とした。

【0050】実施例 7 (触媒の活性評価 1)

実施例 6 で調製した触媒 4 を用い、実施例 3 と同様に NO 浄化率を測定した。得られた結果を表 6 に示す。

【0051】

【表 6】

(活性評価 1)

	各温度でのNO浄化率 (%)		
	300℃	400℃	500℃
触媒4	25	28	30

【0052】比較例 8

製造例 4 で得られた触媒 D を比較例 1 と同様に調製し、比較触媒 6 とした。

【0053】比較例 9

製造例 1 で得られた触媒 A 及び製造例 4 で得られた触媒 D をそれぞれプレス成形後、破砕して 12~20 メッシュに整粒した。触媒 D ; 1 cc を排ガス流れ方向に対し

て上流側に、触媒 A ; 1 cc を下流側に配置し比較触媒 7 とした。

【0054】比較例 10 (比較触媒の活性評価 1)

比較例 8~9 で調製した触媒 6~7 を用い、実施例 3 と同様に NO 浄化率を測定した。得られた結果を表 7 に示す。

【0055】

【表 7】

(比較活性評価 1)

	各温度でのNO浄化率 (%)		
	300℃	400℃	500℃
比較触媒6	3	5	10
比較触媒7	18	20	20

【0056】実施例 8 (触媒の活性評価 2)

実施例 4 で調製した触媒 3 を、2 cc 常圧固定床反応管に充填し、ディーゼルエンジンの排ガスを模擬したガスに軽油を THC で 8000 ppm 添加したガス (表 8) を空間速度 30000/hr で流し、活性を評価した。得られた結果を表 9 に示す。

【0057】

【表 8】

反応ガス組成

C ₂ H ₄	150 ppm
軽油	8000 ppm*
NO	600 ppm
CO ₂	7%
H ₂ O	7%
O ₂	10%
N ₂	バランス

*軽油を (CH₂) で換算した THC 濃度

【0058】

【表 9】

(活性評価 2)

	各温度でのNO浄化率 (%)		
	300℃	400℃	500℃
触媒3	50	87	65

【0059】比較例 11 (比較触媒の活性評価 2)

比較例 1 及び 5 で調製した比較触媒 1、4 及び比較例 6 と同様に調製した比較触媒 5 a を用い、実施例 8 と同様に NO 浄化率を測定した結果を表 10 に示す。

【0060】

【表 10】

(比較活性評価2)

	各温度でのNO浄化率 (%)		
	300℃	400℃	500℃
比較触媒 1	45	53	57
比較触媒 4	16	70	53
比較触媒 5 a	32	64	55

【0061】

【発明の効果】表 2～7、9、10 から明らかなように遷移金属でイオン交換された大孔径ゼオライトと小孔径ゼオライトを均一に混合することにより、炭化水素及び窒素酸化物を含有する酸素過剰の排ガスから窒素酸化物を効率良く除去することができる。

Partial translation of JP-A-7-8754

(54) Title of the Invention: PROCESS FOR PURIFYING EXHAUST GASES

(43) Date of publication of application: January 13, 1995

5 (21) Application number: 5-140585

(22) Date of filing: June 11, 1993

(71) Applicant: Tosoh Corp

(72) Inventor: Koji MAEDA, Senji KASAHARA, and Kazuhiko SEKIZAWA

10 [0007]

[Object to be solved by the invention] An object of the present invention, for solving the above prior art problems, is to provide a catalyst for purifying exhaust gases suitable for oxygen rich exhaust gases emitted from an internal combustion engine without
15 using reduction agents such as ammonia, in particular exhaust gases emitted from the above automobile.

[0012] Large pore zeolite to be used in the present invention has to have pores more than 7 angstroms and includes zeolite beta,
20 Y, L and Mazzite and the like. Zeolites in which aluminum is removed therefrom may be cited. Zeolites Y and beta prove preferable. On the other hand, small pore zeolite has pores less than 7 angstroms and includes ferrierite, ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-35, ZSM-57 and the like. The ZSM-5 proves preferable.

25

[0014] Large pore zeolite and small pore zeolite, to be used in the present invention, should be ion exchanged with a transition metal. As the transition metal, a metal usually used for purifying exhaust gases may be cited, for instance Ib group such as Cu, Ag
30 and Au; VIII group such as Fe, Co, Ru, Rh and Pt; VIa group such

as Cr and Mo; IIIa group such as Sc, Y and La; or VIIa group such as Mn and the like. Cu and rare earth metals prove preferable.

[0020] A catalyst for purifying exhaust gases to be used in the present invention can be mixed with a binder such as clay and formed. Alternatively firstly zeolite may be formed and then the resultant form is deposited with an active metal. As the binder to be used for forming the zeolite, clay such as kaolin, attapulgite, monmorillite, bentonite, allophane, Sepiolite and the like may be cited. Binder-less zeolite form can be used. A catalyst for purifying exhaust gases to be used in the present invention can be wash coated on honeycomb support made of cordierite or metal.

[0027] Production Example 1

15 ZSM-5 having a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\%$ by mole of 40 and exchanged with ammonia (50 g) was poured into an aqueous copper acetate (II) hydrate solution having a concentration of 0.1 mole/liter which was adjusted to double mole number of the Al_2O_3 , then its pH adjusted to 10.5 by adding 2.5% ammonia water, and the resultant solution was stirred at room temperature for 16 hours. After separation of solid, the resultant ZSM-5 was washed with water thoroughly, and finished the ion exchange. This ion exchange treatment was repeated twice, and then dried at 110°C for ten hours. The catalyst thus obtained is referred to as "Catalyst A". The amount of Cu in the catalyst is 0.53 as Cu/Al atomic ratio in which the Al is in the zeolite.

[0029] Production Example 3

30 Zeolite beta having a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\%$ by mole of 35 and exchanged with proton (50 g) was poured into an aqueous copper acetate (II)

hydrate solution having a concentration of 0.1 mole/liter which was adjusted to four times mole number of the Al_2O_3 , and the resultant solution was stirred at 40°C for 20 hours. After separation of solid, the resultant ZSM-5 was washed with water thoroughly, and
5 finished the ion exchange. This ion exchange treatment was repeated twice, and then dried at 110°C for ten hours. The catalyst thus obtained is referred to as "Catalyst C". The amount of Cu in the catalyst is 0.72 as Cu/Al atomic ratio in which the Al is in the zeolite.

10

[0031] Example 1

Catalyst A obtained in Production Example 1 (2.0 g) and catalyst B obtained in Production Example 2 (1.5 g) were placed in an agate mortar to mix uniformly. After press form, it was
15 pulverized and adjusted to 12 to 20 mesh (Catalyst 1).

[0033] Example 3 <Activity test 1 for catalyst>

Catalyst 1 and 2 (2 cc) prepared in Examples 1 and 2, respectively, each was filled in a normal pressure fixed bed type
20 reactor, and to the reactor was flowed a model gas of an exhaust gas emitted from a diesel engine further including 1700 ppm (THC) of isooctane (Table 1) at a space velocity of 30 000/hr. After pre-treatment at 550°C for 30 min., NO purification ratios at each temperatures were measured. The test results are shown in Table
25 2. NO purification ratio is calculated as follows.

[0042] Example 4

The procedure of Example 1 was repeated using Catalyst A prepared in Production Example 1 (5.0 g) and Catalyst C prepared
30 in Production Example 3 (4.2) to produce Catalyst 3.

[0043] Example 5 <Activity test 1 for catalyst>

The procedure of Example 3 was repeated using Catalyst 3 prepared in Example 4 to measure NO purification ratio. The results
5 are shown in Table 4.